

Александр Сергеевич СТЕПАНОВ¹
Александр Анатольевич ВАКУЛИН²

УДК 536.244 + 53.088.24

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
МАССОВОГО СОДЕРЖАНИЯ АДСОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ
В УСТАНОВКЕ, ПРЕДНАЗНАЧЕННОЙ ДЛЯ ПОВЕРКИ/
ГРАДУИРОВКИ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ**

¹ аспирант кафедры механики многофазных систем,
Физико-технический институт,
Тюменский государственный университет
stepanovsanya45@mail.ru

² доктор технических наук, профессор
кафедры механики многофазных систем,
Физико-технический институт,
Тюменский государственный университет
aavakulin@mail.ru

Аннотация

Тенденция развития инфраструктуры, связанной с нефте-, газопереработкой, выводит вопросы метрологического обеспечения сигнализаторов загазованности на первый план. Действительно, градуировка и поверка газоанализаторов является обязательным условием использования средств измерений, применяемых в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, и тесно связана с безопасностью жизни человека.

Существующая методика поверки/градуировки газоанализаторов-сигнализаторов ГКПС 17.41.00.000 РЭ, настроенных на дозрывные концентрации паров углеводородов (бензин, дизельное топливо), не учитывает адсорбцию газообразного вещества на стенках поверочной/градуировочной установки для создания поверочных газовых смесей (ПГС), что приводит к систематической ошибке/погрешности настраиваемых средств

Цитирование: Степанов А. С. Экспериментальное определение массового содержания адсорбированных молекул в установке, предназначенной для поверки/градуировки газоанализаторов / А. С. Степанов, А. А. Вакулин // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2017. Том 3. № 2. С. 21-32.

DOI: 10.21684/2411-7978-2017-3-2-21-32

измерений. Целью данного исследования являлось экспериментальное определение массового содержания адсорбированных молекул на поверхности установки методом инфракрасной спектrophотометрии. В работе приведено описание экспериментальной установки для приготовления ПГС, приведена методика проведения экспериментов, связанных с поверкой/градуировкой газоанализаторов, а также с определением количественного содержания адсорбированных УВ. Обсуждаются вопросы, связанные с относительной погрешностью определения необходимого для анализа количества вещества. Приведены результаты экспериментов по количественному определению адсорбции паров углеводородов при проведении градуировочных/поверочных работ и появления связанной с этим систематической погрешности.

Ключевые слова

Адсорбция, методика поверки, газоанализатор, систематическая погрешность, пары углеводородов, спектrophотометрия.

DOI: 10.21684/2411-7978-2017-3-2-21-32

Введение

Во всем мире наблюдается бурный рост технологий, связанных с применением углеводородов (УВ). В мировом энергетическом балансе углеводородные газы в настоящее время занимают 3 место (после нефти и угля — рис. 1) [11]. В России крупнейшим нефтяным регионом с развитой инфраструктурой, связанной с нефте- и газопереработкой, является Тюменская область.

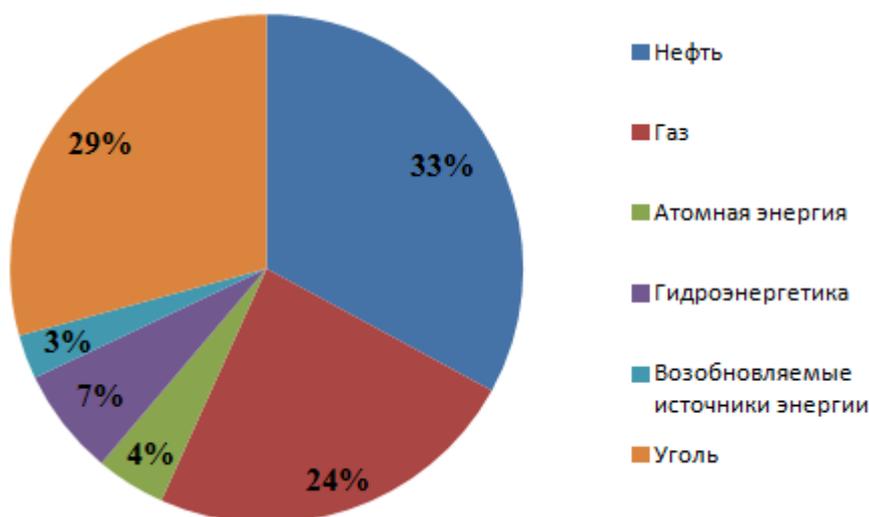


Рис. 1. Долевое распределение первичных энергоресурсов в мировом энергопотреблении, 2016 год (данные British Petroleum Statistical Review of World Energy 2016)

Fig. 1. Shared distribution of primary energy resources in world energy consumption, 2016 (data of the British Petroleum Statistical Review of World Energy 2016)

Контроль загазованности окружающей среды, технологических процессов в химической, нефтехимической, газовой промышленности, а также в помещениях с токсичными и легковоспламеняющимися (или взрывоопасными) газами актуален, поскольку прямо связан с безопасностью человека. Это обуславливает важность повышения качества сигнализаторов загазованности (**газоанализаторов**) и их метрологического обеспечения [9].

Описание экспериментальной установки

В Тюменской области находится множество промышленных предприятий, нефте- и газопроводов, объектов газовых хозяйств, ГАЗС, АЗС, ТЭЦ, котельных, помещений, связанных с нефте-, газопереработкой, где имеются риски выбросов и утечек легковоспламеняющихся и горючих газов. Контроль загазованности данных помещений с опасными концентрациями газов производится с помощью сигнализаторов загазованности. Настройка и поверка газоанализаторов, настроенных на пары УВ (бензин, диз. топливо), проводится в соответствии с методикой поверки/настройки ГКПС 17.41.00.000 РЭ [4], с помощью установки для создания поверочных газовых смесей (далее ПГС) УВ и спиртов (рис. 2).

Установка служит для создания ПГС необходимой концентрации статическим методом. Она предназначена для создания поверочных газовых смесей углеводородов (паров гексана, бензина, керосина, ацетона) и спиртов. Рассчитанный объем жидкости для превращения в газообразную смесь заливается в емкость для дозирования жидкой фазы государственного стандартного образца (ГСО). Передача тепла от нагревательных элементов через нижнее основание, изготовленное из нержавеющей стали, приводит к нагреву емкости для дозирования жидкой фазы и последующему полному испарению жидкости. В рабочем объеме установки необходимая температура поддерживается с помощью контроллера OWEN, работающего в качестве ключа для включения и отключения питания нагревательных элементов с помощью трансформатора. Сигнал о температуре образовавшейся газовой смеси внутри установки поступает от термопреобразователя сопротивления КТСН-Н в контроллер. Температура независимо контролируется электронным термометром ЛТ-300. С помощью вентилятора происходит перемешивание (гомогенизация) газовой смеси паров углеводородов и воздуха нужной концентрации. Питание вентилятора осуществляется от блока питания напряжением 12 В. Через заглушки на верхней крышке установлены сенсоры (сенсор) блок-датчика газоанализатора. Эти сенсоры предназначены для определения неизвестной концентрации горючих газов термокаталитическим методом. Концентрация горючего взрывоопасного газа прямо пропорциональна температурному изменению электрического сопротивления чувствительного измерительного элемента — сенсора. Значение сопротивления преобразуется в стандартный токовый сигнал 4-20 мА и передается информационному блоку газоанализатора для индикации полученной концентрации и включения звуковой сигнализации при превышении пороговых значений концентрации [3].

Блок-схема настройки/градуировки газоанализатора представлена на рис. 3.

Методика настройки/градуировки газоанализатора представлена следующими пунктами:

1. Для создания заданной концентрации производится расчет необходимого объема жидкой фазы, которая затем заливается в емкость для дозирования жидкой фазы поверочной установки.
2. Посредством нагрева производится полное испарение жидкой фазы.
3. Производится градуировка значения концентрации блок-датчика газоанализатора с помощью полученной в п. 2 концентрации насыщенных паров.
4. Выполняются пункты 1-3 для предусмотренных методикой поверки на каждый тип газоанализаторов нескольких концентраций ПГС.

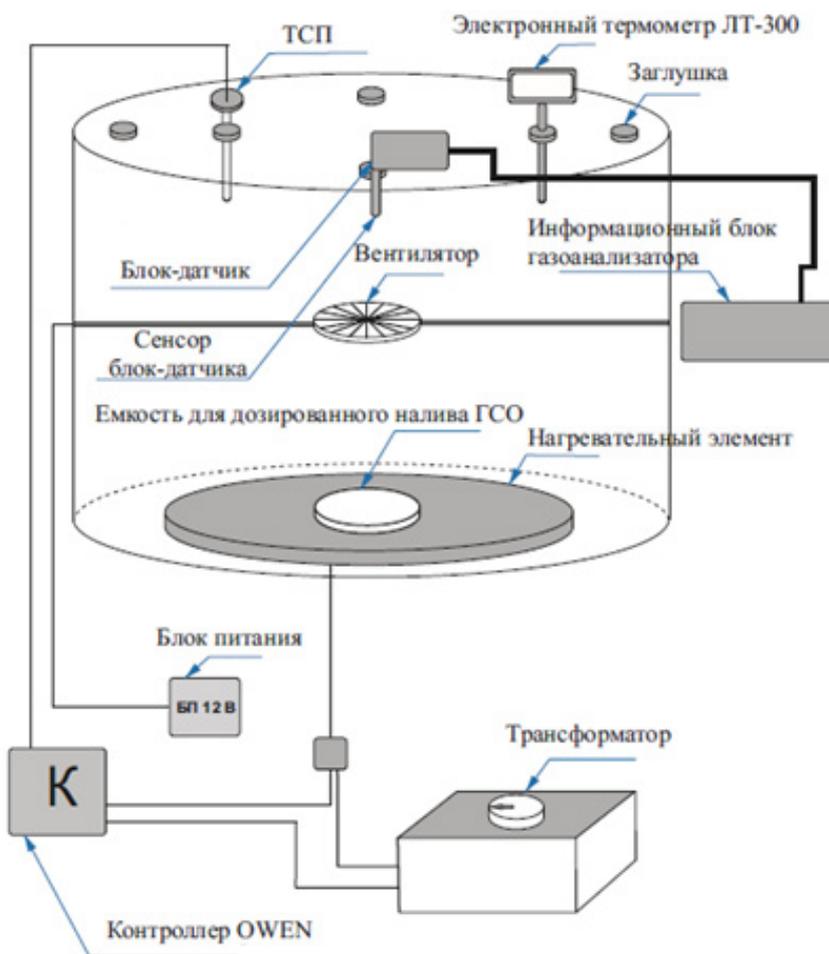


Рис. 2. Установка для создания поверочных газовых смесей углеводородов (паров гексана, бензина, керосина, ацетона) и спиртов; пояснения в тексте

Fig. 2 Installation to create a calibration gas mixtures of hydrocarbons (hexane vapors, gasoline, kerosene, acetone) and alcohols; explanations in the text



Рис. 3. Блок-схема настройки/ градуировки газоанализатора; пояснения в тексте

Fig. 3. Block-diagram for tuning/ calibration of the gas analyzer; explanations in the text

Указанный в п. 1 расчет количества жидкости (бензин, диз. топливо, спирт), необходимого для создания заданной концентрации паров в камере с известными объемом и температурой, проводится в соответствии с формулой (1) (ГОСТ Р 51330.2-99) [7]:

$$m = \frac{M * P * C_p * V}{6,236 * T * \gamma}, \quad (1)$$

где m — количество жидкого горючего вещества, мл; M — молярная масса вещества, г/моль; P — абсолютное давление в камере до проведения работ, кПа; C_p — задаваемая концентрация паров вещества, % об.; V — вместимость камеры, л; T — температура, поддерживаемая в камере, °С; γ — плотность, кг/м³.

Значения молярных масс, плотностей и заданных концентраций веществ по ГОСТ Р 51330.19-99, с использованием [5, 6], приведены в таблице 1.

Относительная погрешность определения необходимого количества вещества, согласно ГКПС17.41.00.000 РЭ, вычисляется по формуле (2):

$$\Delta m/m = 1,2 [(\Delta M/M)^2 + (\Delta P/P)^2 + (\Delta V/V)^2 + (\Delta T/T)^2]^{1/2}, \quad (2)$$

где m — количество жидкого горючего вещества, мл; Δm — абсолютная погрешность количества жидкого горючего вещества, мл; M — молярная масса вещества, г/моль; ΔM — абсолютная погрешность расчета молярной массы вещества, г/моль; P — абсолютное давление в камере до проведения работ, кПа; ΔP — абсолютная погрешность определения P , кПа; V — вместимость камеры, л; T — температура в камере, К; ΔT — абсолютная погрешность определения температуры, К.

Следует отметить, что в формуле 2 нет слагаемого, связанного с относительной погрешностью определения плотности. Предполагается, что, поскольку используется табличное значение плотности, относительной погрешностью ее

Таблица 1

Значения молярных масс,
плотностей и заданных
концентраций веществ

Table 1

Values of molar masses,
densities and specified
concentrations of substances

Вещество	Хим. формула	Молярная масса M	Плотность γ , кг/м ³	100% НКПР
Ацетон	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	58	790	2,50
Бензин	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	98	740	1,20
Гексан	C_6H_6	86	859	1,00
Керосин	Смесь углеводородов от C_9 до C_{15}	120	792	0,70
Спирт этиловый	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	83	789	3,10
Спирт метиловый	CH_3OH	32	795	5,50
Топливо дизельное	Смесь углеводородов от C_{12} до C_{23}	172	840	0,60

определения можно пренебречь по сравнению с другими составляющими погрешности $\Delta m/m$.

Результаты исследований

В результате предварительных экспериментов было выявлено следующее. Упомянутый выше аттестованный метод поверки/градуировки настроенных на пары УВ газоанализаторов не учитывает адсорбцию паров газов на стенках установки. Это обстоятельство, очевидно, будет вносить существенную систематическую погрешность в показания газоанализатора. Действительно, наличие систематической погрешности при создании ПГС приводит к отрицательным результатам при проведении поверочных и градуировочных работ. Здесь возможны ошибки, аналогичные погрешностям испытаний [1]. Ошибки первого рода (или типа А), когда имеется риск принять в качестве дефектного фактически годное СИ (фиктивный брак), или второго рода (или типа В), когда в качестве годного принимается фактически дефектное СИ (необнаруженный брак) [10].

Определение содержания «осевших» при испарении углеводородов на поверхности установки

При количественных оценках уровня суммарного содержания углеводородов применяют следующие методы: гравиметрический, инфракрасной спектрофотометрии, ультрафиолетовой люминесценции, газовой хроматографии. Инфракрасная спектрофотометрия — это наиболее универсальный и достоверный метод определения содержания нефтепродуктов, учитывающий алифатические



Рис. 4. Блок-схема проведения эксперимента; пояснения в тексте

Fig. 4. Block-diagram of the experiment; explanations in the text

и алициклические углеводороды, содержание которых в нефти достигает 90% [2]. Способ определения содержания углеводородов методом инфракрасной спектрофотометрии заключается в экстракции эмульгированных и растворенных нефтепродуктов четыреххлористым углеродом и измерением их массовой концентрации [8].

Для проведения эксперимента мы использовали лабораторный концентратомер нефтепродуктов АН-2 (далее концентратомер) для определения количественного содержания УВ, адсорбирующихся на поверхности установки. Концентратомер нефтепродуктов АН-2 внесен в Государственный реестр средств измерений № 13762-05, имеет сертификат Госстандарта России № 20356/1. Блок-схема проведения эксперимента приведена на рис. 4.

Методика выполнения эксперимента включала в себя выполнение следующих операций:

1. Протираются безворсовой тканью Texwipe TechniCloth TX612 внутренние участки поверхности установки, на которой адсорбировались УВ.
2. Безворсовая ткань из п. 1 с «осажденными» молекулами нефтепродуктов экстрагируется в четыреххлористом углероде (далее CCl_4).
3. Определяется «фон» CCl_4 на концентратомере.
4. Определяется концентрация экстрагированных нефтепродуктов на концентратомере, отградуированном по ГСО нефтепродуктов 7822-200.
5. Зная плотность жидкой фазы УВ и площадь поверхности установки, определяется масса «осевших» УВ.

В качестве исследуемых жидкостей были взяты бензин АИ-92 (эксперимент № 1) и дизельное топливо двух концентраций: ПГС 20% НКПР (эксперимент № 2.1) и ПГС 45% НКПР (эксперимент № 2.2). «Фон» CCl_4 на концентратомере для эксперимента № 1 равнялся 21 мг/л, для экспериментов №№ 2.1 и 2.2 был равен 22 мг/л.

Результаты экспериментов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты экспериментов
по определению массы
адсорбированных жидких УВ

Table 2

The results of experiments
to determine the mass of adsorbed
liquid hydrocarbons

№	V, мл	t, °C	Показания АН-2, мг/л	C _{исх} , мг/л	V _{осадка} , мл (осадка)	% НКПР (осадка)
1	1,72±0,02	30±1	24±1	150±50	0,16±0,04	2,5±0,5
2.1	0,89±0,02	45±1	33±1	550±50	0,67±0,04	15,5±0,5
2.2	2,03±0,02	45±1	42±1	1000±50	1,21±0,04	28,3±0,5

В таблице 2 использовались следующие обозначения: V — объем заливаемой жидкости для приготовления ПГС, мл; t — температура проведения эксперимента, °C; C_{исх} — исходная концентрация, мг/л; V_{осадка} — объем жидкости, адсорбированной на стенках установки, мл.

Следует отметить, что полученная концентрация C_{исх} после экстрагирования в 20 мл CCl₄ превышала верхний предел измерений концентратомера, поэтому приведенные ниже показания C_{итог} были получены в экстракте CCl₄, равном 2 000 мл. Связь между C_{исх} и C_{итог} представлена формулой (3), где 100 есть частное от деления 2 000 мл на 20 мл:

$$C_{исх} = 100 * \frac{C_{итог} - C_{фон}}{2} \quad (3)$$

Подставляя данные из таблицы 2 в (3), получим:

1. C_{исх1} = 150 мг/л.
2. C_{исх 2.1} = 570 мг/л.
3. C_{исх 2.2} = 1030 мг/л.

Результаты эксперимента подтверждают гипотезу адсорбции паров углеводородов при проведении градуировочных/поверочных работ и появления связанной с этим систематической погрешности. Действительно, бензин АИ-92 (эксперимент № 1) адсорбируется 0,16±0,04 мл (9,3% жидкой фазы), что уменьшает заданную концентрацию (20% НКПР) на 2,5±0,5% НКПР; дизельное топливо (эксперимент № 2.1) адсорбируется 0,67±0,04 мл (75% жидкой фазы), что уменьшает заданную концентрацию (20% НКПР) на 15,5±0,5% НКПР; дизельное топливо (эксперимент № 2.2) адсорбируется 1,21±0,04 мл (67% жидкой фазы), что уменьшает заданную концентрацию (45% НКПР) на 28,3±0,5% НКПР.

Таким образом, в формулу (2) необходимо вносить дополнительное слагаемое, учитывающее адсорбцию паров углеводородов для корректного определения погрешности приготовления ПГС. Соответственно, границы применимости статического метода приготовления ПГС для поверки/градуировки газоанализаторов требуют более детального изучения, а сам метод — модернизации.

Результаты и выводы

1. В результате проведенных методом ИК-спектроскопии измерений массы адсорбированных УВ было получено несоответствие экспериментальных данных рассчитанным по методике ГКПС17.41.00.000 РЭ.
2. Существующая методика приготовления поверочных газовых смесей не учитывает адсорбцию УВ на стенках поверочной/градуировочной камеры, что приводит к существенной, до 80%, систематической погрешности в определении концентрации ПГС.
3. Существующий метод поверки/градуировки газоанализаторов, настроенных на пары бензина и дизельного топлива, требует модернизации и корректировки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вакулин А. А. Методы измерений, испытаний и контроля: учебное пособие / Вакулин А. А. Тюмень, 2010. С. 20-35.
2. Веснин В. Л. Применение инфракрасной спектроскопии для анализа углеводородных смесей / В. Л. Веснин, В. Г. Мурадов // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2014. Том 16. № 4. С. 63-68.
3. ГКПС 17.00.00.000 РЭ. Газоанализатор — сигнализатор взрывоопасных газов и паров стационарный «Сигнал-03». Москва, 2012. С. 4-23.
4. ГКПС 17.41.00.000 РЭ. Датчики взрывоопасных газов и паров с унифицированным сигналом. Москва, 2012. С. 3-20.
5. ГОСТ 30319.0-96. Газ природный. Методы расчета физических свойств. М.: Издательство стандартов, 2000. 8 с.
6. ГОСТ Р 51330.19-99. Данные по горючим газам и парам, относящиеся к эксплуатации электрооборудования. Москва: Издательство стандартов, 2007. 15 с.
7. ГОСТ Р 51330.2-99. Взрывозащита вида «Взрывонепроницаемая оболочка». Методы определения безопасного экспериментального максимального зазора. Москва: Издательство стандартов, 1999. 5 с.
8. Методика определения массовой концентрации нефтепродуктов в природных и сточных водах методом ИКС, ПНД Ф 14.1:2.5.11-95. М.: Госком РФ по охране окружающей среды, 1995.
9. Окрепилов М. В. Разработка системы метрологического обеспечения оценки соответствия качества углеводородной продукции газовой отрасли современным требованиям: автореф. дис. д-ра тех. наук / М. В. Окрепилов. ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии имени Д. И. Менделеева». Москва, 2012. С. 3-9.
10. Туманов К. М. Стандартизация, подтверждение соответствия, метрология: учебное пособие / К. М. Туманов // СПб., 2016. С. 38-57.
11. BP Statistical Review of World Energy June 2016. 2016. № 65.
URL: <http://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/bp-statistical-review-of-world-energy-2016-full-report.pdf> (дата обращения: 11.05.2017).

Aleksandr S. STEPANOV¹

Aleksandr A. VAKULIN²

**THE EXPERIMENTAL IDENTIFICATION
OF THE MASS CONTENT OF ADSORBED MOLECULES
IN THE INSTALLATION FOR CALIBRATION/VERIFICATION
OF GAS ANALYZERS**

¹ Postgraduate Student,
Department of Mechanics of Multiphase Systems,
Institute of Physics and Technology,
Tyumen State University
stepanovsanya45@mail.ru

² Dr. Sci. (Tech.), Professor,
Department of Mechanics of Multiphase Systems,
Institute of Physics and Technology,
Tyumen State University
aavakulin@mail.ru

Abstract

The tendency of development of the infrastructure connected with oil and gas processing brings to the fore the problem connected with a question of metrological maintenance of the means measurements. Actually, the calibrating and verification of measuring instruments for gas analysis is a prerequisite for using of the means measurements used at the sphere of the state regulation and the unity of measurements and connected with the human security. The existing calibration method for gas analyzers-signalers of the GKPS 17.41.00.000 RE configured before explosive concentrations of hydrocarbon vapors (gasoline, diesel) doesn't take into account the adsorption of gaseous substances on the walls of the calibration facility to create calibration facility to create calibration gas mixtures, and leads to systematic errors of the means measurements. The purpose of this research is to determine the mass content of adsorbed molecules on the surface of the installation performing calibration work by infrared spectrophotometry. In this article, there is the description of the experimental installation

Citation: Stepanov A. S., Vakulin A. A. 2017. "The Experimental Identification of the Mass Content of Adsorbed Molecules in the Installation for Calibration/Verification of Gas Analyzers". Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy, vol. 3, no 2, pp. 21-32.

DOI: 10.21684/2411-7978-2017-3-2-21-32

for making PGS. Also, there is provided a method of the experimentation connected with calibration/verification of gas analyzers and with the determination of the size of adsorbed UV. Discussed questions related to the relative error of the determination for the analysis of the amount of a substance. There are the results of experiments on the quantitative determination of the adsorption of hydrocarbon during the calibration/verification work and the appearance of a related systematic error.

Keywords

Adsorption, verification procedure, gas analyzer, systematic error, a pair of hydrocarbons, spectrophotometry.

DOI: 10.21684/2411-7978-2017-3-2-21-32

REFERENCES

1. Vakulin A. A. 2010. *Metody izmereniy, ispytaniy i kontrolya: uchebnoe posobie* [Methods of Measurement, Testing and Control: A Textbook], pp. 20-35. Tyumen.
2. Vesnin V. L., Muradov V. G. 2014. "Primenenie infrakrasnoy spektroskopii dlya analiza uglevodorodnykh smesey" [Application of Infrared Spectroscopy for the Analysis of Hydrocarbon Mixtures]. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk*, vol. 16, no 4, pp. 63-68.
3. GKPS 17.00.00.000 RE. 2012. Gazoanalizator — signalizator vzryvoopasnykh gazov i parov stacionarnyy "Signal-03" [Gas Analyzer — Alarm of Explosive Gases and Stationary Vapor "Signal-03"], pp. 4-23. Moscow.
4. GKPS 17.41.00.000 RE. 2012. Datchiki vzryvoopasnykh gazov i parov s unifitsirovannym signalom [Sensors of Explosive Gases and Vapors with a Unified Signal], pp. 3-20. Moscow.
5. GOST 30319.0-96. 2000. *Gaz prirodnyy. Metody rascheta fizicheskikh svoystv* [Natural Gas. Methods for Calculating Physical Properties]. Moscow: Izdatel'stvo standartov.
6. GOST R 51330.19-99. 2007. *Dannye po goryuchim gazam i param, odnosyashchiesya k eksploatatsii elektrooborudovaniya* [Data on Combustible Gases and Vapors Related to the Operation of Electrical Equipment]. Moscow: Izdatel'stvo standartov.
7. GOST R 51330.2-99. 1999. *Vzryvozashchita vida "Vzryvonepronitsaemaya obolochka"*. *Metody opredeleniya bezopasnogo eksperimental'nogo maksimal'nogo zazora* [Explosion Protection of the Type "Flameproof Enclosure". Methods for Determining the Safe Experimental Maximum Gap]. Moscow: Izdatel'stvo standartov.
8. *Metodika opredeleniya massovoy kontsentratsii nefteproduktov v prirodnykh i stochnykh vodakh metodom IKS, PND F 14.1:2.5.11-95* [Methodology for Determining the Mass Concentration of Petroleum Products in Natural and Waste Water by the Method of IRS, PND F 14.1: 2.5.11-95]. 1995. Moscow: Goskom RF po okhrane okruzhayushchey sredy.
9. Okrepilov M. V. 2012. "Razrabotka sistemy metrologicheskogo obespecheniya otsenki sootvetstviya kachestva uglevodorodnoy produktsii gazovoy otrasli sovremennym trebovaniyam" [Development of a Metrological Assurance System for Assessing the Compliance of Hydrocarbon Products of the Gas Industry with Modern Require-

- ments]. Dr. Sci. (Tech). diss. abstract, pp. 3-9. D. I. Mendeleev Institute for Metrology (VNIIM). Moscow.
10. Tumanov K. M. 2016. "Standartizatsiya, podtverzhdenie sootvetstviya, metrologiya: uchebnoe posobie" [Standardization, Conformity Assurance, Metrology: Textbook], pp. 38-57. St. Petersburg.
 11. BP Statistical Review of World Energy June 2016, no 65. Accessed on 11 May 2017. <http://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/bp-statistical-review-of-world-energy-2016-full-report.pdf>